

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-221848

(43)Date of publication of application : 21.08.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

C08G 14/04

C08L 61/04

(21)Application number : 09-036900

(71)Applicant : NAN YA PLAST CORP

(22)Date of filing : 06.02.1997

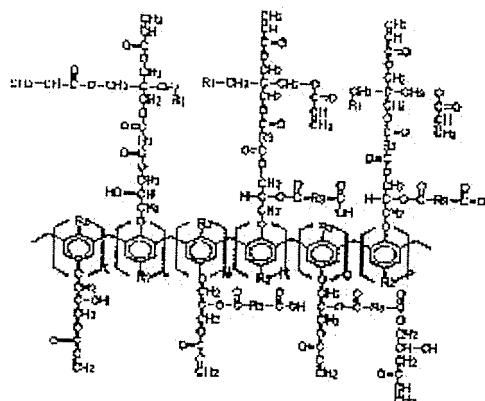
(72)Inventor : SU MEIJIN

## (54) SOLDERING RESIST RESIN COMPOSITION AND ITS CURED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable compsn, having superior UV curability, heat resistance, developability with an aq. weak alkali soln. and high resolving power by incorporating specified amts. of a specified photopolymerizable prepolymer, a carboxyl group-contg. photopolymerizable monomer, an ethylene unsatd. bond-contg. monomer, a photopolymn. initiator, a heat curing agent and a diluent.

SOLUTION: This photopolymerizable compsn, contains 40-80wt.% photopolymerizable prepolymer having a skeleton of novolak resin represented by the formula 10-40wt.% carboxyl group-contg. photopolymerizable monomer, 10-30wt.% ethylenic unsatd. bond-contg. monomer, 1-5wt.% photopolymn. initiator, 1-10wt.% heat curing agent and 10-50wt.% diluent. In the formula R1 is  $\text{OCOCH=CH}_2$  or  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CCH}_2\text{OCOCH=CH}_2)_3$ , R2 is H or  $\text{CH}_3$  and R3 is methylcyclohexene, cyclohexene, hexane, cyclohexane or vinyl.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-221848

(43)公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/027

5 1 5

G 0 3 F 7/027

5 1 5

C 0 8 G 14/04

C 0 8 G 14/04

C 0 8 L 61/04

C 0 8 L 61/04

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平9-36900

(22)出願日

平成9年(1997) 2月6日

(71)出願人 593023523

南亜塑膠工業股▲ひん▼有限公司

台湾台北市敦化北路201號

(72)発明者 鄒 明仁

台湾台北市敦化北路201號

(74)代理人 弁理士 竹本 松司 (外4名)

(54)【発明の名称】 ソルダレジスト樹脂組成物とその硬化物

(57)【要約】

【課題】 ソルダレジスト樹脂組成物とその硬化物の提供。

【解決手段】 ノボラック樹脂骨格を有する光重合可能なプレポリマーとカルボキシル基含有光重合可能なモノマーと少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有モノマーと光重合開始剤と熱硬化剤と希釈剤とを必須成分として含有してなる紫外線硬化性、解像力(50ミクロメーターに達する)、迅速硬化性、耐熱性、耐化学めつき性、耐電気性に優れた、特に民生用プリント配線板や産業用プリント配線基板などの製造に適した、希アルカリ水溶液で現像可能なソルダレジストに適する樹脂組成物となす。

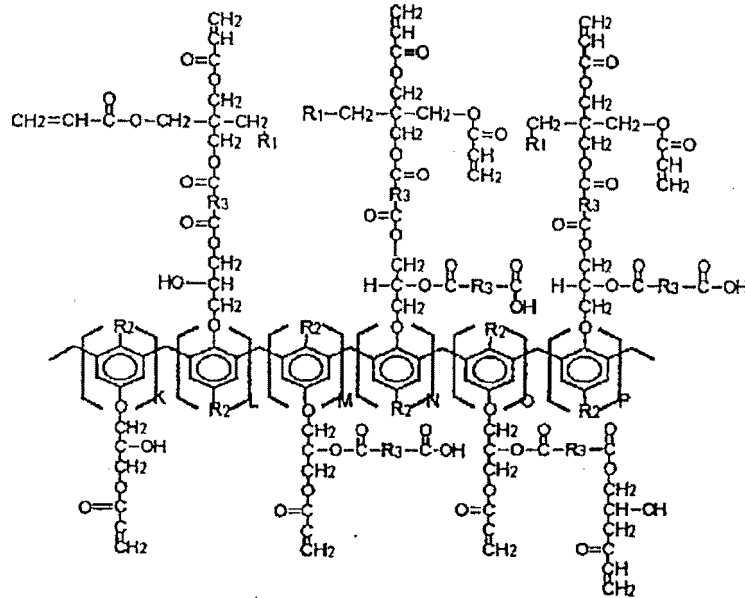
【特許請求の範囲】

\* 40～80重量%、

【請求項1】 (A) ノボラック樹脂骨格を有する以下

【化1】

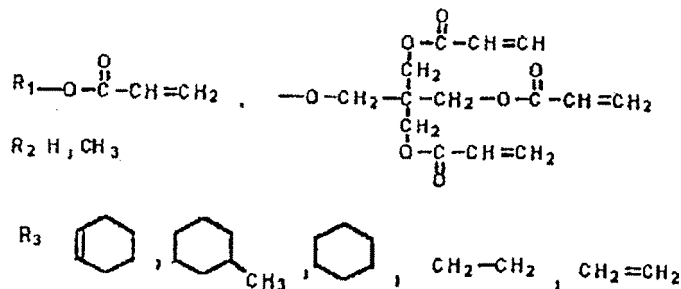
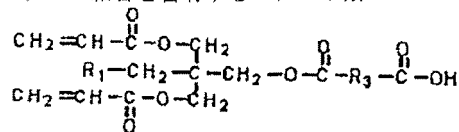
の化学構造式1に示される光重合可能なプレポリマーを\*



なお、上記光重合可能なプレポリマーは、少なくとも二つ以上のエポキシ基を有する化合物(a)に、化学構造式2に示される少なくとも三つのエチレン結合を有するモノカルボン酸(b)と、少なくとも一つのエチレン結合を含有するモノカルボン酸(c)と、飽和或いは不飽和の無水酸(d)と、エチレン結合を含有するモノエポキ※

※キシ化合物(e)を、順に反応させて得られるものとされ、(B)以下の化学構造式2に示される化合物である、カルボキシ基含有光重合可能なモノマーを10～40重量%、

【化2】



(C) 少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有のモノマー10～30重量%、(D) 光重合開始剤1～5重量%と、(E) プレポリマー(A)を熱反応させる熱硬化剤1～10重量%と、(F) 希釈剤10～50重量%、以上の(A)から(F)を含んでなる光重合可能な組成物。

【請求項2】 前記光重合可能なプレポリマー(A)を示す前記化学構造式1中のR1がOCOCH=CH2又はCH2OCH2C(CCH2OCOCH=CH2)3とされ、R2がH又はCH3であり、R3がメチルシク

ロヘキセン基、シクロヘキセン基、ヘキサン基、シクロヘキサン基、又はビニル基である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記光重合可能なプレポリマー(A)が、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物(a)と、そのエポキシ基の1化学当量に対してそれぞれ0.1～0.5モルの割合の少なくとも三つのエチレン結合を含有するモノカルボン酸(b)と、0.5～0.9モルの割合の少なくとも一つのエチレン結合を含有する不飽和モノカルボン酸とを順に反応させた後、その酸とエ

ポキシ基との反応により得られるヒドロキシ基の1化学当量に対して0.3~0.6モルの割合の飽和或いは不飽和の無水多塩基酸(d)とを反応させた後、その無水多塩基酸のエステル化反応により生成された酸基の1化学当量に対して0.1~0.5モルの割合の一つのエチレン結合を含有するモノエポキシ化合物(e)を反応させてなるものとしたことを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 化学構造式1で示される光重合可能なプレポリマー(A)の一分子中において、K、L、M、N、O、Pの六個の成分のモル比率は以下の条件、即ち、

$K+L+M+N+O+P=0.9\sim 1.1$ 、

$K+L=0.4\sim 0.7$ 、

$M+N=0.3\sim 0.6$ 、

$O+P=0.03\sim 0.3$ 、

を満たすことを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物(a)が、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾル・ノボラック型エポキシ樹脂、ハロノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、トリフェノールメタンエポキシ樹脂、及びテトラプロモビスフェノールAエポキシ樹脂からなるグループから選択され、少なくとも三つのエチレン結合を有するモノカルボン酸(b)が、五アクリル酸ジペンタエリトリオール或いは三アクリル酸ペンタエリトリオールと、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸の中より選択した一つとの反応物より選択され、少なくとも一つのエチレン結合を含有するモノカルボン酸(c)が、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸から選択され、飽和或いは不飽和の無水酸(d)が、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸及び無水マレイン酸より選択され、エチレン結合を含有するモノエポキシ化合物(e)が、アクリル酸グリシジル又はメタアクリル酸グリシジルより選択されたものとされる、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 カルボキシル基含有光重合可能なモノマー(B)が、五アクリル酸ジエリトリオール或いは三アクリル酸エリトリオールと、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸の中より選択した一つとの反応物とされた、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 カルボキシル基含有光重合可能なモノマー(B)の生成における反応モル比が、五アクリル酸ジペンタエリトリオールと不飽和無水多塩基酸との反応物の有する水酸基1個当たり0.8から1.1モルとされ

てなる、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有のモノマー(C)が(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸エチレングリコール、五アクリル酸ジエリトリオール及び三アクリル酸エリトリオールからなるグループより選択した少なくとも1種である、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一種の新規にして有用なソルダーレジスト樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、ノボラック樹脂骨格を有する光重合可能なプレポリマーとカルボキシル基含有光重合可能なモノマーと少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有モノマーと光重合開始剤と熱硬化剤と希釈剤とを必須成分として含有してなる紫外線硬化性、解像力(50マイクロメートルに達する)、迅速硬化性、耐熱性、耐化学めつき性、耐電気性に優れた、特に民生用プリント配線板や産業用プリント配線基板などの製造に適した、希アルカリ水溶液で現像可能なソルダーレジストに適する樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】液状のソルダーレジストインクは通常、特定の素子をプリント配線板にはんだ付けする前に、はんだ付けする部分以外の領域の配線板上に一つの薄膜を形成するのに使用される。この薄膜は、絶縁膜とされて、溶解したはんだが不必要な部分に付着するのを防止するのみならず、回路導体が空気中の湿気にあい酸化腐食されるのを防止する保護膜の役割を果たすため、不可欠である。

【0003】以前は、ソルダーレジストインクは紫外線或いは熱により、配線板上で硬化させられていた。しかし、時代の潮流、即ち電子設備の縮小化、軽量化、及び表面実装技術の発展に伴い、ソルダーレジストインクにも、より高い解像度、正確性、信頼度が求められ、いくつかの改善がなされてきた。

【0004】例えば、特開昭50-144431号及び特開昭51-40451号に記載されている、ビスフェノール型エポキシアクリル樹脂、感光剤、エポキシ樹脂化合物、エポキシ樹脂硬化剤からなるソルダーレジストインクが挙げられる。ところが、このようなソルダーレジストインクは、使用上、未露光の区域を有機溶剤で洗い流して除去する必要があるため、環境汚染や火災を引き起こす恐れがあり、人体に対しても有害であった。

【0005】そのため、有機溶剤を使用しないで、弱アルカリ性水溶液で現像するタイプのソルダーレジストインクが多く発明された。それには、例えば、特開昭56-40329号及び特開昭57-45785号があり、この種のソルダーレジストインクの必須成分は、エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応生成物であるポ

リ無水酸をさらに反応させてなる光重合可能な組成物とされる。特開昭 61-243869 に記載の、液状ソルダーレジストインクは、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸と不飽和モノカルボン酸とポリ無水酸とを反応させることにより得られる。これにより得られたソルダーレジストインクは、弱酸水溶液中での現像に耐えられるほか、耐火性、耐熱性に優れている。また、アメリカ合衆国特許第 4,933,259 号中には、ノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸との二量化反応生成物をポリ無水酸と反応させて得られる光重合可能な組成物が記載されている。また、アメリカ合衆国特許第 5,100,767 号中には、ノボラック型エポキシ樹脂（融点 65℃ から 95℃）とアクリル酸とのエステル生成物をさらにポリ無水酸と反応させて得られる光重合可能な組成物が記載されており、その中の熱硬化成分は、融点 130℃ 以下のトリグリシジルイソシアネートである。エポキシ樹脂の硬化剤は s-トリアジンである。

【0006】上述の特許文献に記載されている液状レジストインキは、ポリ無水酸が含まれることでプレ焼付け段階で熱硬化が生じやすく、そのため現像が未完成となりやすく、また、無水多塩基酸の組成によっては電解腐食及び銅プリント配線基板の変色などの問題が起こりうる。なお、無水多塩基酸を使用する目的は、ソルダーレジストインクを弱アルカリ現像液と、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤との相溶可能なものとするにある。さらに、このソルダーレジストインキは、プリント配線板の電気性質を悪化させることがあり、その原因は、無水多塩基酸が反応により生成する酸基による。このほか、このソルダーレジストインキは使用上、エポキシ樹脂の混合率により、その耐熱性や接着性に影響が生じた。

【0007】このほか、最近の傾向として、プリント配線板の高密度化が進んでいるが、上述の液状ソルダーレジストインキは、その解像度がただ 150 ミクロメータから 300 ミクロメータ程度と低く、高密度プリント配線板に要求される 80 ミクロメータから 150 ミクロメータに対応しきれなくなっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の液状ソルダーレジストインキの有していた問題を改善すべくなされたものである。即ち、本発明は、液状ソルダーレジストインキとして、卓越した紫外線硬化能力、はんだ耐熱性、耐化性、可撓性、粘着性、電気性質、及び弱アルカリ水溶液による現像の能力を有し、さらに、50 ミクロメータに達する高い解像力を有して高密度プリント配線板に要求される 80 ミクロメータから 150 ミクロメータに対応可能であって、それにより高密度プリント配線板の密度を最高の領域に達せしめ得る、新規な光重合可能な組成物を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項 1 の発明は、

(A) ノボラック樹脂骨格を有する以下の化学構造式 1 に示される光重合可能なプレポリマーを 40～80 重量%

【化 1】なお、上記光重合可能なプレポリマーは、少なくとも二つ以上のエポキシ基を有する化合物 (a) に、化学構造式 2 に示される少なくとも三つのエチレン結合を有するモノカルボン酸 (b) と、少なくとも一つのエチレン結合を含有するモノカルボン酸 (c) と、飽和或いは不飽和の無水酸 (d) と、エチレン結合を含有するモノエポキシ化合物 (e) を、順に反応させて得られるものとされ、(B) 以下の化学構造式 2 に示される化合物である、カルボキシル基含有光重合可能なモノマーを 10～40 重量%、

【化 2】(C) 少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有のモノマー 10～30 重量%、(D) 光重合開始剤 1～5 重量%と、(E) プレポリマー (A) を熱反応させる熱硬化剤 1～10 重量%と、(F) 希釈剤 10～50 重量%、以上の (A) から (F) を含んでなる光重合可能な組成物としている。

【0010】請求項 2 の発明は、前記光重合可能なプレポリマー (A) を示す前記化学構造式 1 中の R<sub>1</sub> が  $\text{OCH=CH}_2$  又は  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CCH}_2\text{OCH=CH}_2)_3$  とされ、R<sub>2</sub> が H 又は CH<sub>3</sub> であり、R<sub>3</sub> がメチルシクロヘキセン基、シクロヘキセン基、ヘキサン基、シクロヘキサン基、又はビニル基である、請求項 1 に記載の組成物としている。

【0011】請求項 3 の発明は、前記光重合可能なプレポリマー (A) が、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物 (a) と、そのエポキシ基の 1 化学当量に対してそれぞれ 0.1～0.5 モルの割合の少なくとも三つのエチレン結合を含有するモノカルボン酸 (b) と、0.5～0.9 モルの割合の少なくとも一つのエチレン結合を含有する不飽和モノカルボン酸とを順に反応させた後、その酸とエポキシ基との反応により得られるヒドロキシ基の 1 化学当量に対して 0.3～0.6 モルの割合の飽和或いは不飽和の無水多塩基酸 (d) とを反応させた後、その無水多塩基酸のエステル化反応により生成された酸基の 1 化学当量に対して 0.1～0.5 モルの割合の一つのエチレン結合を含有するモノエポキシ化合物 (e) を反応させてなるものとしたことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物としている。

【0012】請求項 4 の発明は、化学構造式 1 で示される光重合可能なプレポリマー (A) の一分子中にあって、K、L、M、N、O、P の六個の成分のモル比率は以下の条件、即ち、

$K+L+M+N+O+P=0.9\sim 1.1$ 、

$K+L=0.4\sim 0.7$ 、

$M+N=0.3\sim 0.6$ 、

$O+P=0.03\sim0.3$ 、

を満たすことを特徴とする、請求項1に記載の組成物としている。

【0013】請求項5に記載の発明は、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物(a)が、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾル・ノボラック型エポキシ樹脂、ハロノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、トリフェノールメタンエポキシ樹脂、及びテトラプロモビスフェノールAエポキシ樹脂からなるグループから選択され、少なく

とも三つのエチレン結合を有するモノカルボン酸(b)が、五アクリル酸ジペンタエリトリオール或いは三アクリル酸ペンタエリトリオールと、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸の中より選択した一つとの反応物より選択され、少なくとも一つのエチレン結合を含有するモノカルボン酸(c)が、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸から選択され、飽和或いは不飽和の無水酸(d)が、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸及び無水マレイン酸より選択され、エチレン結合を含有するモノエポキシ化合物(e)が、アクリル酸グリシジル又はメタアクリル酸グリシジルより選択されたものとされ、請求項1に記載の組成物としている。

【0014】請求項6の発明は、カルボキシル基含有光重合可能なモノマー(B)が、五アクリル酸ジエリトリオール或いは三アクリル酸エリトリオールと、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸の中より選択した一つとの反応物とされた、請求項1に記載の組成物としている。

【0015】請求項7の発明は、カルボキシル基含有光重合可能なモノマー(B)の生成における反応モル比が、五アクリル酸ジペンタエリトリオールと不飽和無水多塩基酸との反応物の有する水酸基1個当たり0.8から1.1モルとされてなる、請求項6に記載の組成物としている。

【0016】請求項8の発明は、少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有のモノマー(C)が(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸エチレングリコール、五アクリル酸ジエリトリオール及び三アクリル酸エリトリオールからなるグループより選択した少なくとも1種である、請求項1に記載の組成物としている。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、一種の、弱アルカリ水溶液で現像可能で、高解像力を有する光重合可能な組成物は、(A)少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物(a)と、少なくとも三つの、化学構造式2に示されるエチレン結合含有モノカルボン酸(b)との反応物

を、少なくとも一つのエチレン結合含有モノカルボン酸(c)と反応させ、次いで飽和或いは不飽和の無水酸(d)と反応させてからエチレン結合含有モノエポキシ化合物(e)と反応させて得られる、以下の化学構造式1に示されるノボラック樹脂骨格を有する光重合可能なプレポリマーを40～80重量%と、

【化1】(B)化学構造式2に示されるカルボキシル基含有光重合可能なモノマー10～40重量%と、

【化2】(C)少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有モノマー10～30重量%と、(D)光重合開始剤1～5重量%と、(E)プレポリマー(A)を熱反応させる熱硬化剤1～10重量%と、(F)希釈剤10～50重量%、以上を含んでなる。

【0018】本発明の特徴は、液状の光重合可能なプレポリマー(A)が、ユニット分子中に少なくとも四つのエチレン結合を持つ化合物とされて、液状ソルダーレジストインキの光硬化強度を増し、解像度を向上し、光反応時間を速め、また、カルボキシル基含有光重合可能なモノマー(B)が、カルボキシル官能基の如き親水基を有するため、露光領域と非露光領域の溶解度の違いを増し、ソルダーレジストインキの現像性を高められることにある。

【0019】本発明の上記化学構造式1に示される液状の光重合可能なプレポリマー(A)は、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物(a)を、少なくとも三つのエチレン結合を含有する上記の化学構造式2に示されるモノカルボン酸(b)と反応させたものを、少なくとも一つのエチレン結合を含有する不飽和モノカルボン酸(c)と、次いで飽和或いは不飽和の無水多塩基酸(d)と、次いで、一つのエチレン結合を含有するモノエポキシ化合物(e)と、連続反応させて得られる。

【0020】また、少なくとも三つのエチレン結合を含有する化学構造式2に示されるモノカルボン酸(b)は、五アクリル酸ジペンタエリトリオール或いは三アクリル酸ペンタエリトリオールと、無水多塩基酸とを反応させて得られる。無水多塩基酸としては例えば、無水コハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル無水ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸などの二塩基性酸無水物が挙げられる。その中でも、三アクリル酸ペンタエリトリオールと、テトラヒドロ無水フタル酸との反応生成物の使用が望ましい。

【0021】上述の上記化学構造式2の、不飽和モノカルボン酸は、市販されておらず、それは、五アクリル酸ジペンタエリトリオール等と不飽和無水多塩基酸とを反応させて得られる。この場合、上記五アクリル酸ジペンタエリトリオールの有する水酸基一個当たり、0.8から1.1モル、望ましくは0.9から1.0モルの無水多塩基酸を反応させるのが望ましい。使用する触媒には、例えばりん酸トリフェニル、トリエチルアミン、メチルトリエチル塩化アンモニウムなどが挙げられるが、

中でも、りん酸トリフェニルが適している。この場合、触媒は、その反応混合物の総量の 0.1 から 10 重量% 使用するのが望ましい。反応時には重合を防止するために、重合禁止剤として、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ピロガロール、ターシャリブチルカテコールなどを加えてもよい。そして、その使用量は 0.01 から 1 重量% であり、反応温度は 60~150℃、望ましくは 80~120℃ である。反応時間の好適な範囲は 24~48 時間であり、以上を以て化学構造式 2 に示される化学反応を経てその 10 反応生成物が得られる。

【0022】さらに、上記少なくとも一つのエチレン結合を含有する不飽和モノカルボン酸 (c) としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが挙げられる。中でも、好ましくはアクリル酸である。

【0023】飽和或いは不飽和の無水多塩基酸 (d) としては、無水コハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸などが挙げられ、中でも、好ましくはテトラヒドロ無水フタル酸である。 20

【0024】エチレン結合を含有するモノエポキシ化合物 (e) としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタアクリル酸グリシジルが挙げられる。その中、望ましくは、アクリル酸グリシジルである。

【0025】本発明で使用する各成分の使用割合は、以下の範囲で使用するにより、好ましい効果が得られる。少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物 (a) と、少なくとも三つのエチレン結合を含有するモノカルボン酸 (b) (化学構造式 2) との反応では、(b) の 30 使用量は、(a) のエポキシ基の 1 化学当量に対して 0.1~0.5 モルとされるのが望ましい。特に、望ましくは 0.3~0.4 モルとされる。少なくとも一つのエチレン結合を含有する不飽和モノカルボン酸 (c) の使用量は、(a) のエポキシ基の 1 化学当量に対して、0.5~0.9 モルとされ、特に 0.6~0.7 モルとされるのが望ましい。飽和或いは不飽和の無水多塩基酸 (d) の使用量は、前記の酸とエポキシ基との反応により得られるヒドロキシ基の 1 化学当量に対して 0.3~0.6 モルの使用量となるのが望ましく、特に好ましくは 0.4~0.6 モルとされる。一つのエチレン結合を含有するモノエポキシ化合物 (e) の使用量は、前記無水多塩基酸のエステル化反応により生成された酸基の 1 化学当量に対して 0.1~0.5 モルの使用量が望ましく、特に好ましくは 0.2~0.4 モルである。

【0026】換言すると、光重合可能なプレポリマー (A) の一分子中であって、K、L、M、N、O、P にそれぞれ六個の成分のモル比率を代表させると、それらは以下の条件を満たす。即ち、  
 $K+L+M+N+O+P=0.9\sim 1.1$ 、望ましくは 50

$0.95\sim 1.05$

$K+L=0.4\sim 0.7$ 、望ましくは  $0.5\sim 0.6$

$M+N=0.3\sim 0.6$ 、望ましくは  $0.4\sim 0.5$

$O+P=0.03\sim 0.3$ 、望ましくは  $0.08\sim 0.2$ 。

【0027】光重合可能なプレポリマー (A) の使用量は、本発明に係わる組成物の総量に対して、40~80 重量% が望ましく、特に望ましくは 45~75 重量% である。

【0028】本発明のもう一つの特徴であるのは、本発明のソルダーレジスト樹脂組成物の中のカルボキシル基含有光重合可能なモノマー (B) が、カルボキシル官能基のような親水基を持つため、弱アルカリ水溶液で未露光部分を溶かすことで、目的とするレジスト皮膜を形成させることができることにある。

【0029】また、本発明のソルダーレジスト樹脂組成物の中の少なくとも一つのエチレン性不飽和結合含有モノマー (C) は、周知の慣用の、エチレン結合含有光重合可能なモノマーの一つとされ得る。なかでも、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸エチレングリコール、五アクリル酸ペンタエリトリールなどが挙げられる。前記光重合可能なモノマー (B) はほかのモノマー (C) と混合使用することができ、その混合使用量は 10~70% とするのが望ましい。特に好ましくは、20~60% である。

【0030】次に、光重合開始剤 (D) の代表的なものとして、ベンゾイソメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロフェノン、1-ヒドロキシサイクロヘキシルフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリン-プロパン-1-オン、N,N-ジメチルアセトアミノフェノン、2,4-ジメチルチオオキサントン、2,4-ジエチルチオオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等を挙げることができる。これらは単独或いは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。より良い組み合わせは、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリン-プロパン-1-オン (Irgacure 907, チバ-ガイギ社製) 及び 2,4-ジイソプロピルチオオキサントン (Kayacure ITX, 日本化薬 (株) 製造) である。その使用量の好適な範囲は反応混合物の総量に対して、0.5~1.0 重量% である。

【0031】本発明で使用する光重合可能なプレポリマー (A) を熱反応させる熱硬化剤 (E) は、二つのエポキシ基を含有するエポキシ化合物のような周知慣用のものを用いることができ、中でも好ましい代表的なものとして、トリグリシジルイソアネート、フェノールノボラ



ック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、ビスフェノールSエポキシ樹脂、トリフェノールメタンエポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAエポキシ樹脂等が挙げられる。その使用量の好適な範囲は、上記光重合可能なプレポリマー(A)の100重量部に対して、約0.1~15重量部、好ましくは約0.5~5重量部となる量である。

【0032】また、本発明で使用する希釈剤(F)としては、有機溶剤が使用でき、その代表的なものとしては、炭酸プロピレン、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、トルエン、キシレン、ブチルカルビトール、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。上記のような希釈剤(F)は単独または2種以上を組み合わせる用いられ、中でも、炭酸プロピレンとブチルセロソルブの組み合わせが望ましい。

【0033】本発明で使用する希釈剤(F)の使用割合は、約5~60重量%とされ、特に望ましくは10~50重量%である。

【0034】本発明の樹脂組成物には、さらに必要に応じて、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、酸化ケイ素などの無機充填剤が添加される。その使用割合は、20~40重量%が好ましく、特に好ましくは25~35重量%である。

#### 【0035】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。なお、「部」とあるのは特に断りのない限り、全て重量基準である。

・不飽和モノカルボン酸化合物(式2)の合成例：

合成例1：五アクリル酸ジペンタエリトリトール524部(1化学当量)とテトラヒドロ無水フタル酸152部(1モル)、ヒドロキノン0.6部、トリフェニルホスフィン2.6部を混合し、次いで80℃に加熱して溶解させ、105℃で32時間反応させ、83mg/KOH/gの酸価の反応生成物を得た(式2中の1)。

合成例2：合成例1の五アクリル酸ジペンタエリトリトールを三アクリル酸ペンタエリトリトール292部に変えて、後は合成例1と同様にして126mg/KOH/gの酸価の反応生成物を得た(式2中の2)。

・光重合可能なプレポリマー(A)の合成例

合成例3：クレゾール、ノボラック型エポキシ樹脂(YDCN-704、東都化成(株)製、軟化点：92℃、エポキシ当量：210)210部(1化学当量)と、不飽和モノカルボン酸化合物(式2の1)338部(0.5モル)、アクリル酸36部(0.5モル)、ヒドロキノン0.72部、炭酸プロピレン195部、及びカルビトールアセテート195部を混合し、次いで80℃に攪拌しつつ加熱し、反応混合物を溶解させ、トリフェニ

ルホスフィン1.05部を加えて、110℃で約24時間反応させ、3mg KOH/gの酸価の反応生成物を得た。この反応生成物にテトラヒドロ無水フタル酸152部を加えて、100℃で5時間反応させた後、アクリル酸グリシジル64部を加えて、3時間反応させ、以て、固形分65%、54mg KOH/gの酸価の反応生成物(A-1)を得た。

合成例4：クレゾール、ノボラック型エポキシ樹脂(YDCN-704、東都化成(株)製、軟化点：92℃、エポキシ当量：210)210部(1化学当量)と、不飽和モノカルボン酸化合物(式2の1)196.8部(0.5モル)、アクリル酸36部(0.5モル)、ヒドロキノン0.36部、炭酸プロピレン140部、及びカルビトールアセテート140部を混合し、次いで80℃に攪拌しつつ加熱し、反応混合物を溶解させ、トリフェニルホスフィン0.85部を加えて、110℃で約24時間反応させ、3mg KOH/gの酸価の反応生成物を得た。この反応生成物にテトラヒドロ無水フタル酸152部を加えて、100℃で5時間反応させた後、アクリル酸グリシジル64部を加えて、3時間反応させ、以て、固形分65%、5mg KOH/gの酸価の反応生成物(A-2)を得た。

・光重合可能なプレポリマー(A')の比較合成例

合成例5：クレゾール、ノボラック型エポキシ樹脂(YDCN-704、東都化成(株)製、軟化点：92℃、エポキシ当量：210)210部(1化学当量)と、ジヒドロキシメチルプロピオン酸13.4部、アクリル酸64.85部(0.9モル)、ヒドロキノン0.46部、炭酸プロピレン140部、及びカルビトールアセテート161.59部を混合し、90℃に攪拌しつつ加熱し、反応混合物を溶解させた後、60℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1.38部を加えて、100℃で32時間反応させ、0.5mg KOH/gの酸価の反応生成物(ヒドロキシ価：1.2当量)を得た。この反応生成物にテトラヒドロ無水フタル酸36.47部(0.24モル)及びカルビトールアセテート19.63部を加え、90℃で6時間反応させて、固形分65%、40mg KOH/gの酸価の不飽和反応生成物(A'-1)を得た。

合成例6：クレゾール、ノボラック型エポキシ樹脂(YDCN-704、東都化成(株)製、軟化点：92℃、エポキシ当量：210)210部(1化学当量)と、アクリル酸72部(1モル)、ヒドロキノン0.46部、及びカルビトールアセテート161.59部を混合し、90℃に攪拌しつつ加熱し、反応混合物を溶解させた後、60℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1.38部を加えて、100℃で12時間反応させ、0.5mg KOH/gの酸価の反応生成物(ヒドロキシ価：1.2当量)を得た。この反応生成物にテトラヒドロ無水フタル酸76部(0.5モル)及びカルビトールアセ

テート19.63部を加え、95℃で6時間反応させて、固形分65%、40mg KOH/gの酸価の不飽和反応生成物(A'-2)を得た。

合成例7:クレゾール、ノボラック型エポキシ樹脂(軟化点:74~83℃,エポキシ当量:215)215部(1化学当量)と、アクリル酸72部(1モル)、ヒドロキノ0.46部、及びブチルセロゾルフ155.6部を混合し、90℃に攪拌しつつ加熱し、反応混合物を溶解させた後、60℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1.38部を加えて、100℃で8時間反応させ、3mg KOH/gの酸価の反応生成物を得た。この反応生成物にテトラヒドロ無水フタル酸76部(0.5モル)及びカルビトールアセテート19.63部を加え、95℃で約6時間反応させ、以て、固形分65%、54mg KOH/gの酸価の反応生成物(A'-3)を得た。

合成例8:クレゾール、ノボラック型エポキシ樹脂(軟化点:85℃,エポキシ当量:212)100部(0.47化学当量)と、アクリル酸二量体71.3部(0.49モル)、ヒドロキノ0.46部、及びカルビトールアセテート103.6部を混合し、90℃に攪拌しつつ加熱し、反応混合物を溶解させた後、60℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1.38部を加えて、100℃で8時間反応させ、3mg KOH/gの酸価の反応生成物を得た。この反応生成物にテトラヒドロ無水フタル酸70.4部(0.46モル)を加え、95℃で約6時間反応させ、以て、固形分70%、54mg KOH/gの酸価の反応生成物(A'-4)を得た。

合成例9:クレゾール、ノボラック型エポキシ樹脂(軟化点:85℃,エポキシ当量:215)215部(1化学当量)と、アクリル酸72部(1モル)、ヒドロキ

ノン0.5部、及びカルビトールアセテート103.6部を混合し、90℃に攪拌しつつ加熱し、反応混合物を溶解させた後、60℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1.38部を加えて、100℃で約8時間反応させ、3mg KOH/gの酸価の反応生成物を得た。この反応生成物にヘキサヒドロ無水フタル酸116部(0.75モル)を加え、95℃で約6時間反応させ、以て、固形分70%、72mg KOH/gの酸価の反応生成中間体を得て、この反応生成中間体に、ケテン22部(0.26モル)を加え、50℃に保持し、約30分の後、80℃まで加熱し反応させ、以て72mg KOH/gの酸価と、1.9mg KOH/gのヒドロキシ価の反応生成物(A'-5)を得た。

実施例:本発明は以下の実施例により明らかに説明することができるが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。以下の表1と表2に示される配合組成をテストロール(ロールミル)により混練してソルダーレジストインキ組成物を調製した。なお、表中の使用量は重量とする。この組成物を銅張積層板及び予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面に、スクリーン印刷法にて20~30マイクロメートルの膜厚となるよう塗布した後、塗膜を80℃で30分間乾燥させ、その後、ネガフィルムを塗膜に直接接触させるようにして当てる。次いで、照度が25mW/cm<sup>2</sup>なる平行露出装置(HMW-680GW型、(株)オーク制作所製)により紫外線を照射し、次いで1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として用いて約2.0kgf/cm<sup>2</sup>のスプレ圧力で未照射部分を溶解、除去する。露出硬化後の耐熱性を向上するために、さらに100~200℃に0.5~1時間加熱し、完全硬化した塗膜を得た。

【表1】

10

20

30

15  
実施例の成分

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分								
(A-1)	48	48	48				24	24
(A-2)				48	48	48	24	24
(B) 成分								
イルガキュア 907	5	5	5	5	5	5	5	5
カキキュア ITX	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
(C) 成分								
ホトポリメリザブル モノマー (II-1)	6	6			6	6		
ホトポリメリザブル モノマー II-2)			6	6			6	6
(D) 成分								
ペンタエリスリトール トリアクリレート	1	1	1	1	1	1	1	1
ジペンタエリスリトール ペンタクリレート	1	1	1	1	1	1	1	1
(E) 成分								
NPCN-704	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
(F) 成分								
プロピレンカーボネート	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
カルビトールアセテート	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
他の成分								
バリウムサルフェート	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
シリカ	11	11	11	11	11	11	11	11
フクロシアンソ グリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
KS-66(アンチフォーミング剤)	1	1	1	1	1	1	1	1
総計	100	100	100	100	100	100	100	100

イルガキュア 907: Ciba Geigy製ホトイニテーター、2-メチル-1-[4-(メチルシオ)ペンル]-2-ホルトリノ-1-プロパノ

カキキュア ITX: Nippon Kayaku Co., Ltd. 製ホトイニテーター、イソプロピル-9-オクソ - シオゲンソ

カキキュア DETX: Nippon Kayaku Co., Ltd. 製ホトイニテーター、2,4-ジエチル-9-オクソ - シオゲンソ

NPCN-704: Nan Ya plastic Co. 製エポキシソ

【表2】

17  
比較例の成分

18

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分								
(A'-1)	48							
(A'-2)		48	30	40	45			
(A'-3)						60		
(A'-4)							50	
(A'-5)								46
(B) 成分								
イタリキュア 907	3.75	3.75	4	3.5	5.0	4	3.43	7.2
カキキュア ITX	0.16	0.16	1.5	2.5	3.5			4.8
エチルメタクリレート/ベンゾフェノン						0.5		1.8
(D) 成分								
ジベンチルエリスリトール ヘキサアクリレート	6.25	6.25	9				5.14	
ジベンチルエリスリトール ベンチルアクリレート	5.02	5.02		5.5	5			
トリメチルプロパントリアクリレート						2		4
(E) 成分								
2P4NH2			1.5	2.0			1.43	
ジシアノジアミド	0.31	0.31						1.0
メラミン					1.0	1		
(F) 成分								
ブチルセルロソルブアセテート	4.69	4.69	2		5	11		
カルビトールアセテート	4.69	4.69	10		2			
エチルセルロソルブアセテート			10	23			7.14	10.5
他の成分								
タルク			5	8	5		2	
バリウムチタフェート	16.16	16.16	10	1.0	9.5		12.15	
カルシウムカーボネート	1.56	1.56	8.5		5	10	1.71	13.7
シリカ	1	1		1		1	1	
フクロシアニン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0
トリグリシジルイソシアレート	6.25	6.25	4	10		9	14	
KS-66(アチファーマーミシエント)	0.1	0.1	1	1	1	1	1	1
NPEL-128(Nan Ya 社製)	1.56	1.56	3.0		12.5			10
総計	100	100	100	100	100	100	100	100

表中の実施例1～8及び比較例1～8で作製された各テストピースについては、現像する前に、指で乾燥を確かめた後、レジストフィルムを直接テストピースに密着させ、熱硬化する前の現像テストピースのレジストフィルムの光硬化性と感光性を評価した。熱硬化した後のテ

30 トピースのレジストフィルムの密着性、ハンダ耐熱性、耐金メッキ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶剤性及び鉛筆硬度を評価した。それらの結果は以下の表3のとおりであった。

【表3】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
指触乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○
現像性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐金メッキ性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆高度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H
感光性	13	12	13	14	13	12	14	13
解像度(力)(単位μm)	50	50	50	50	50	50	50	50
比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
指触乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○
現像性	○	△	○	△	△	○	○	○
密着性	○	◎	○	◎	○	◎	○	○
ハンダ耐熱性	△	○	△	○	○	△	○	○
耐金メッキ性	△	○	○	△	○	○	△	△
耐溶剤性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆高度	6H	5H	5H	6H	6H	5H	6H	5H
感光性	10	11	10	11	11	10	11	10
解像度(力)(単位μm)	150	200	200	200	100	300	200	250

指触乾燥性：それぞれのテストピースを25℃、65% RHの恒温恒湿室に一時間放置した後、指で塗膜のタックを判定し、評価した。

○・・・全くタックが認められないもの

△・・・僅かにタックが認められるもの

x・・・指にインキが付着するもの

現像性：それぞれのテストピースを1%炭酸ナトリウム水溶液を用い、スプレー圧2.0Kg/cm<sup>2</sup>で1分間現像したときの現像性を顕微鏡にて目視判定した。

◎・・・細かいところまで完全に現像できたもの

○・・・基板表面に薄く現像できない部分があるもの

△・・・現像できていない部分がかなりあるもの

x・・・ほとんど現像されていないもの

密着性：JIS D-0202の試験法に従って、それぞれのテストピースに基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリング試験後の剥がれの状態を目視により判定した。

◎・・・100/100で全く変化が認められないもの

○・・・100/100で線の際が僅かに剥がれたもの

△・・・50/100～90/100

x・・・0/100～50/100

ハンダ耐熱性：JIS C-6481の試験法に従って、それぞれのテストピースを260℃の溶融ハンダに10秒間浸漬した後の塗膜の状況について判定した。

○・・・塗膜の外観に異常なし

△・・・塗膜の色の変化が認められたもの

x・・・塗膜にふくれ、溶融、剥離があるもの

耐金メッキ性：JIS C-6481の試験法に従って、それぞれのテストピースを30℃の酸性脱脂溶液に3分間浸漬した後、水の中に、3分間浸漬する。次いで、テストピースを常温下の14.3重量%の過硫酸アンモニウム水溶液に3分間浸漬し、さらにテストピースを室温下の10容積%の硫酸水溶液に1分間浸漬して水の中に約半分間から1分間浸漬する。次いでそれぞれのテストピースを30℃の触媒溶液に7分間浸漬した後、水の中に3分間浸漬する。さらに85℃のニッケルメッキ液を使用して20分間にわたるニッケルメッキを行った。各テストピースを室温下の10容積%の硫酸水溶液に1分間浸漬した後、流水の中に約半分間から1分間浸漬してすすぎ、さらに各テストピースに対し、95℃のニッケルメッキ溶液により10分間ニッケルメッキを進行した後、流水中に3分間浸漬しすすぎ、水で十分にすすいだ後、完全に乾燥させる。それぞれのテストピースに付けた塗膜に対し、セロハンテープを用いて剥離試験を行い、塗膜の剥離程度を目視により判定した。

○・・・全く剥がれないもの

△・・・わずかに剥がれたもの

x・・・全面が剥がれたもの

感光性：一つのステップのエネルギー格差が0.15(Δlog Eで表す)を持つステップくさびのテストピースは現像性試験と同様にして、目視によりステップくさびのエネルギー格差を判定した。ステップのエネルギーが高

いほど、高い感光性を持つ。

鉛筆硬度：J I S K - 5 4 0 0 の試験法に従って鉛筆硬度試験機を用いて荷重 1 K g を掛けた際の皮膜に傷がつかない最も高い硬度を以て表示した。使用した鉛筆は、「三菱ハイユニ」（三菱鉛筆（株）製）である。

耐酸性：それぞれのテストピースを密着性試験と同様にして 1 0 容積%の硫酸水溶液中に、2 0 °C で 3 0 分間浸漬した後の、塗膜の状態と密着性とを総合的に判定し評価した。

◎・・・全く変化が認められないもの

○・・・僅かに変化しているもの

△・・・顕著に変化しているもの

x・・・塗膜が膨潤して脱落したもの

耐アルカリ性：それぞれのテストピースを密着性試験と同様にして 1 0 容積%の水酸化ナトリウム水溶液中に、2 0 °C で 3 0 分間浸漬した後の、塗膜の状態と密着性とを総合的に判定し評価した。

◎・・・全く変化が認められないもの

○・・・僅かに変化しているもの

△・・・顕著に変化しているもの

x・・・塗膜が膨潤して脱落したもの

耐溶剤性：それぞれのテストピースを密着性試験と同様にしてクロロホルム及びアセトン中に、2 0 °C で 3 0 分間浸漬した後の、塗膜の状態と密着性とを総合的に判定し評価した。

◎・・・全く変化が認められないもの

○・・・僅かに変化しているもの

△・・・顕著に変化しているもの

x・・・塗膜が膨潤して脱落したもの

解像力（度）：それぞれのテストピースを密着性試験と同様にする。解像度判定機として工具顕微鏡（倍率 1 0 0 倍）を使用し、レジストの線幅を判定した。その数値が小さいほど、レジストの解像度が細かく、その応用範囲はより広い。

# 10 【0 0 3 6】

【発明の効果】以上のように、本発明に係わるレジストインキ組成物中のカルボキシル基含有光重合可能なモノマー（化学構造式 2 中に示される）及びそれから合成された光重合可能なプレポリマー（A）は、重要な役割を果たしている。前記した各実施例からも明らかであるように、本発明の弱アルカリ水溶液で現像可能なインキ組成物はカルボキシル基含有光重合可能なモノマー（化学構造式 2）のカルボキシル基があるため、露光部分と未露光部分との弱アルカリ水溶液に対する相容性の格差が大きくなり、特に、解像度を向上することができる。また、光重合可能なプレポリマー A は光による硬化の強度を向上することにより、ハンダ耐熱性や耐メッキ性に優れていると共に、解像度を向上すること及び光反応時間を速めることができる。